

## О КОНТАКТНОМ ВЛИЯНИИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВЫХОДЫ БЕНЗОЛА В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ УГЛЯ

Е. Т. ЛАБЫКИНА

(Представлено проф. докт. техн. наук И. В. Геблером).

Одним из более важных химических продуктов коксования угля является бензол [1]. Поэтому естественно, что разработка методов повышения его выходов имеет определенный интерес. При «вторичных» превращениях каменноугольной смолы выгодно процесс направлять так, чтобы продукты обогащались ароматическими соединениями. Важнейшими действующими факторами, влияющими на выходы «вторичных» продуктов, являются температура, давление, время коксования, а также каталитическое действие раскаленного кокса и стенок камеры [2]. Влияние температуры и времени изучено достаточно хорошо, что касается каталитического влияния стенок камеры на выходы химических продуктов коксования, то этот вопрос хотя и отмечается в литературе, но специальных исследований в этой области не проводилось [3, 4, 2].

Поскольку для кладки стенок коксовых камер используется огнеупорный материал, в частности динас, нас интересовал вопрос: может ли состав огнеупоров каталитически влиять на выходы химических продуктов коксования. С этой целью были поставлены опыты с шамотом, динасом и так называемым черным динасом, имеющим повышенное содержание окислов железа. В опытах для определения выходов химических продуктов коксования угля мы пользовались методом Украинского углехимического института [5], считая его более простым и удобным [6, 7, 8, 9, 10]. Согласно методике мы брали фарфоровую трубку диаметром 25 мм, запаянную с одного конца. В запаянный конец всыпалось 20 г угля, просеянного через сито 500 отверстий на см<sup>2</sup>. Уголь отделялся от огнеупорной засыпки асбестовой пробкой, затем насыпался столбик огнеупорного материала высотой 12 см, с размерами зерен 3—5 мм.

Фарфоровая трубка помещалась в двухсекционную трубчатую печь с индивидуальным электрообогревом.

В печи, где помещался конец трубки с огнеупорной засыпкой, температура вначале опыта устанавливалась 760° и так держалась до конца опыта. В секции, где находился уголь температура от 150° поднималась до 1 000° в течение трех часов. Опыт длился около 3 часов 30 мин. К фарфоровой трубке присоединялась поглотительная аппаратура. Бензол поглощался активизированным углем в двух у-образных трубках.

Исследованию подвергался кизеловский уголь шахты им. Серова.

### Технический анализ угля

Влага аналитическая — 1,45%. Зола на сухое вещество—15,37%. Летучие горючие 37,60%.

Выход химических продуктов коксования угля приводится в табл. 1. Опыты в данном случае проводились с шамотным катализатором.

Таблица 1

Выход продуктов перегонки в ‰						
кокс	смола	аммиак	вода пиро- генетич.	углекис- лый газ и серо- водород	бензол	газ
68,4‰	7,98‰	0,069‰	2,15‰	4,23‰	1,96‰	5,24 л

Применялись огнеупоры шамот, динас, изготовленные в огнеупорном цехе Кузнецкого металлургического комбината.

Химический состав огнеупоров приводится в табл. 2.

Таблица 2

Название огнеупора	Химический состав в проц.						п. п.
	двуокись кремния	окись алюми- ния	окись желе- за	окись кальция	окись магния	двуокись титана	
Шамот	62,7	31,9	2,44	0,25	0,34	2,14	
Динас	94,0	0,79	1,68	2,65	0,24	—	0,11
Черный динас	91,6	0,72	6,0	1,2	0,22	—	—

### Результаты опытов

Опыты, проведенные с огнеупорными материалами: шамот, динас и черный динас показали, что эти материалы оказывают каталитическое влияние на выходы сырого бензола.

В табл. 3 приводятся выходы бензола в процентах от веса угля для различных материалов.

Таблица 3

Катализатор	О п ы т ы					
	1	2	3	4	5	6
Шамот	2,014	1,98	1,91	1,96	1,95	1,98
Динас	1,61	1,60	1,64	1,68	1,64	—
Черный динас	1,75	1,76	1,76	1,75	—	—

Вес навески угля во всех опытах 20 г.

### Обсуждение результатов

Полученные опытные данные по выходам бензола указывают на каталитическое влияние огнеупорных материалов в процессе пиролиза каменноугольной смолы, причем повышение выхода бензола к ряду динас—шамот—черный динас вероятнее всего связан с повышением содержания соединений железа в стекловидной части черепка огнеупора.

Еще в 1933 году Г. Л. Стадников, ссылаясь на работы Ф. Фишера, Г. Шрадера и В. Мейера указывал, что железо вызывает сильное разложение фенолов и ароматических углеводородов с образованием мелкодробленного угля, который может явиться восстановителем фенолов. Разумеется, что речь идет не о железе, как таковом, а о соединениях железа, входящих в состав золы угля.

В наших опытах огнеупорная засыпка не соприкасалась непосредственно с углем, но точно также на поверхности зерен огнеупора отлагался мелкодробленный уголь в виде тончайшей сажи, выделившейся в результате взаимных реакций окисления—восстановления между продуктами перегонки угля и соединениями железа, входящими в состав огнеупорного



материала. Этот активный уголь, отлагающийся на поверхности зерен огнеупора, сгорает за счет кислорода фенолов и таким образом восстанавливает их до углеводородов. Кроме того, в присутствии катализаторов усиливаются реакции дегидрогенизации ненасыщенных гидроароматических углеводородов. Но этот процесс едва ли имеет большое значение, так как температура 760° сама по себе влияет на этот процесс.

В таких условиях вероятно возможен и синтез Бертелло, т. е. обратимое образование молекулы бензола из трех молекул ацетилена.

### Выводы

1. Огнеупорный материал в зависимости от его химического состава оказывает каталитическое влияние на «вторичные» превращения каменноугольной смолы.

2. Каталитическое влияние огнеупоров на выходы сырого бензола усиливается в ряду динас — черный динас — шамот.

3. Увеличение каталитического действия огнеупоров связано с увеличением содержания соединений железа в составе огнеупорного материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зыков Д. Д. Кокс и химия, 8,57, 1956.
2. Раковский Е. В., Макаров Г. Н., ЖПХ, 22, 400 1949.
3. Кузнецов М. И., Кокс и химия II, 69, 1937.
4. «Кокс и химия» 1,29, 1936.
5. Глузман Л. Д., Эдельман И. И. Контроль коксохимического производства, Металлургиздат, Москва, 89, 1946.
6. Новиков В. Н. Заводская лаборатория, 2, 197, 1946.
7. Новиков В. Н., Груздева Н. А. Заводская лаборатория, 3,307, 1950.
8. Стадников Г. Л. Анализ и исследование углей, изд. «Кокс и химия», ОНТВУ, Харьков 77, 1932.
9. Тайц Е. М., Титов Н. Г., Шишаков Н. В. Методы оценки ископаемых углей, как сырья для промышленного использования, Углетехиздат, Москва, 110, 1949.
10. Стадников Г. Л. Химия угля, Госхимиздат Москва — Ленинград, 223, 1933.

## ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электродонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетиаминобензальдегиду	п-ацетиаминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую